

⑪特許公報(B2)

昭56-4498

⑪Int.Cl.³
 C 01 G 45/00
 C 01 C 1/24
 /C 22 B 47/00

識別記号
 術内整理番号
 7202-4G
 6953-4G
 7537-4K

⑪公告 昭和56年(1981)1月30日
 発明の数 1

(全4頁)

1

⑫マンガン鉱石の処理法

⑬特 願 昭51-49925
 ⑭出 願 昭51(1976)5月4日
 公開 昭52-133816
 ⑮昭52(1977)11月9日
 ⑯発明者 奥田鉄之助
 市川市中山1-13-23
 ⑰出願人 日本重化学工業株式会社
 東京都中央区日本橋小網町8番4
 号

⑫特許請求の範囲

1 マンガン鉱石を乾燥後粉碎して1%以下とする第一工程と、これを外熱式ロータリーキルンに導き550~1100℃に加熱しつつ、フェロアロイ精練時に排出されるCOおよびCO₂含有ガス下で還元を行わしめる第二工程と、この還元鉱を空気を遮断しつゝ常温まで冷却する第三工程と、この鉱石を硫酸で浸出して鉱石中のマンガンを硫酸マンガンとして抽出し、これを中和、沪別する第四工程と、沪別された硫酸マンガン溶液に第二工程で排出されるCO₂を主成分とするガスとアンモニヤから合成された炭酸アンモニウム溶液を加え該硫酸マンガンを炭酸マンガンに変化せしめると共に硫酸アンモニウムを生成せしめる第五工程とよび成るマンガン鉱石の処理法。

発明の詳細な説明

本発明はマンガン鉱石をフェロアロイ精練の排ガスで還元して硫酸抽出し、生成せる硫酸マンガンを炭酸マンガンに変化せしめる際、前記工程の排ガスを再度利用することを主眼としたマンガン鉱石の処理法。

天然に産出するマンガン鉱石からそのマンガン分を硫酸抽出によって硫酸マンガンとして抽出し更にこれを炭酸マンガンに変化せしめる方法は公知に属する。硫酸抽出にあたつては鉱石中のマン

ガンは出来るだけ低次の酸化物に還元されなければならない。マンガンの酸化物は天然では複雑な形をとるが一般的を表示をすれば酸化度の高次より低次へ順に、MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnOとなる。実際にはこれらの形はそれぞれの比率で混在しているので表示の一方法としてMnO_xという表示が使われる。即ち、x = 2.0よりx = 1.0に至る間のさまざまな値をとることが出来る。以下本発明でもMnO_xという表示をもつてマンガン

鉱石中に含まれるMnO_x(x > 1)をMnOにまで還元する最も一般的な方法はロータリーキルンを用いて固体Cを還元剤として還元せしめる方法である。この方法は生産性もよく、装置もかんたんであるので好んで用いられる。しかし、ロータリーキルンの加熱は通常排出口側で重油、プロパン等の燃焼によつて行われるのでその羽口付近には必然的にO₂成分が存在する。このためMnO_xはCO-CO₂-O₂界図と平衡を保つて排出されるのでMnO_xは通常x = 1.1~1.3という状態で排出されMnOにまで至ることは不可能である。

MnO_xの還元を制御するもう一つの要因は粒度である。前述の如き内熱式のロータリーキルンでは鉱石サイズは小粒乃至は塊状で20~50%が好まれる。もし2%以下の粉状品が多くなるとダストロスが増加する。又シャフト炉はその構造上このような粉状品はガスの抵抗を大きくして不適当である。

本発明者はマンガン鉱石中のMnO_xを効果的にMnOに還元するには、まず第一にサイズを小さくすること、第二に還元雰囲気にO₂を存在せしめないこととの両条件が不可欠であることに注目した。このためまず装置としては外熱式のロータリーキルンをえらび還元ガスとしてフェロアロイ精練時に排出されるCOおよびCO₂を含有するガスを用いることを看透した。以下フェロアロイ精

練とその排ガスについて若干の説明を行なう。

こうにいうフェロアロイとはフェロマンガン、フェロクロム、フェロシリコン、カルシウムシリコン等電気炉で精練されるフェロアロイを指す。

品種としてはJIS G 2301～2307, 2310, 2312, 2314～2316で表示される製品を意味する。これらの精練時の排ガスは当然COおよびCO₂を含有し通常両者の比率は3:1～1:2で両者の合計で約80～95%で残部はN₂より成る。場合によつて若干のH₂を伴うこともある。これらの排ガスは各フェロアロイの精練炉一基づつで組成は異なるが通常生産工場ではこれらを一つ又は二つの大型ホールダーに集め熱源として再利用している。このため利用対象となるガスは精練時の組成と異なり、かなり自由に調節され、例えばCO 66%、CO₂ 22%の如き組成のものが使われている。

マンガン鉱石からマンガンを硫酸で抽出する際、鉄は不純物としてとり扱われる。併し、鉄は通常マンガンより還元されやすいのでMnO_xがMnOとなる条件では鉄の高次酸化物、即ちFe₂O₃、Fe₃O₄からFeOへの還元は容易に進行し、更には一部金属鉄にまで還元される。硫酸は鉄が低次の酸化物となり更に金属鉄とまでなるに従いこれを溶解する傾向が大となる。従つて鉄に関しては還元が進むほど硫酸の無駄な消費が多くなる。

本発明の主眼とするフェロアロイ精練時の排ガスはこのマンガンと鉄の酸化還元反応に極めて適切な働きをする。即ちFe₃O₄—FeO—Fe系の平衡はすでに詳しく調べられており一例として第1図の如き温度とCO₂ : CO比について報告されている。これによると700℃以上ではCO₂ : CO (vol比) が0.63以上であるとFeまでの還元は生じない。又CO₂ : CO (vol比) が1.0のときは570℃でFe₃O₄—FeO—Feが共存することを示している。フェロアロイ精練の排ガスを用いると一般的にはCO₂ : CO (vol比) = 1.0～0.3が容易に得られる。更にいつたん還元したガスを循環せしめるとCO₂分を高めることが出来るので実際的にはCO₂ : CO (vol比) は2.5～4位まで可能である。

以上の説明からすでに明らかに如くフェロアロイ精練時の排ガスはマンガン鉱石中のMnO_xをMnOまで還元すると同時に鉄の還元を制御する

に最も適した還元剤である。このガスを利用するためにはロータリーキルンは外熱方式となり、かくしてマンガン鉱石も1%以下の微粉末として供給し得る。

一方、硫酸抽出によりマンガンを硫酸マンガンとせしめたのち、これを炭酸マンガンに変成せしめ晶出沪別して炭酸マンガンを得ることが出来る。このような炭酸マンガンはフェライト用の原料として使われるのみならず各種のマンガン化合物の出発原料となり、特にその焙焼により生成した二酸化マンガンは乾電池用にも供することが出来る。

その際、硫酸分は硫酸として回収することが出来る。硫酸は工業的に重要な肥料であつて、炭酸マンガンを沪別した沪液から晶出される。このよ

うな目的のため硫酸マンガンの溶液に炭酸アンモニウムを供給することが必要である。この炭酸アンモニウムの供給には1) 硫酸マンガンの溶液に直接NH₃およびCO₂のガスを供給する。2) NH₃およびCO₂のガスからあらかじめ(NH₄)₂CO₃の溶液を作つておきこれを硫酸マンガンの溶液に添加する。3) うすい硫酸の溶液にNH₃およびCO₂ガスをふきこみその合成液を硫酸マンガンの溶液に加える。という三つの方法がある。このうち3)の方法は前記の硫酸の晶出の際の沪液が活用され最も経済的である。

本発明の第二の主眼点はこの工程におけるCO₂を第二工程での廃棄ガスを利用する点である。即ち第二工程の還元で排出される排ガスはCO₂が富化されCOが減少しているが、場合によつては再度循環してCO₂ : COを適当な比率に保つのに使用される。しかしその循環にも限度がありCO₂ : CO (vol比) が4以上となつてくると還元効率は低下してくるので廃棄しなければならない。

本発明はこの点に着目し、この廃棄ガスを再び有効利用とするため炭酸アンモニウム調製用の原料としたのである。しかもその際、前記の3)の方法をとると硫酸の晶出時の沪液まで再活用され製造工程全般について資源が有効に活用されるクローズ

サーキットを形成することが出来たのである。

以下各工程について説明する。

第一工程における粉碎は1%以下とすることが必要である。これより粗であると還元率が低下し硫酸抽出率が低下する。通常3.5メッシュ前後が

最も経済的である。

第二工程では外熱式を必要とする。還元反応は 550°C付近より生じ 850°C位迄が最適である。鉱石は通常 30 分前後、長くても 90 分以内で還元反応を終了する。フェロアロイ電気炉の排ガスはいつたんホールダーに集められるのが普通である。これは送入ガスの成分、圧力、流量を調節するに必要である。場合によつてはロータリーキルン排出後のガスが再循環される。

第三工程では、空気は勿論他のいかなるO₂組成の雰囲気とも遮断しつゝ常温まで冷却することが必要である。還元鉱自体数百度の温度を有しており、かつMnOの状態にあるのでもし空気等にふれるとたちまちMn₃O₄の如き高次酸化物を生成する。この再酸化反応は極めて急速に進行する。¹⁵従つて第三工程で空気を遮断するだけでなくN₂のごとき不活性ガスを流すことも一方法である。再酸化反応は 200°C以下になるとおそくなるのでその状態でとり出してもよいが、常温まで冷却するのが最善である。

第四工程の抽出液としては硫酸のほか、カーバメートの如き錫塩溶液を使うことも出来る。この場合、マンガンの抽出率も硫酸と同様で十分实用性のある方法である。

硫酸の濃度は特に制限は無く、通常濃硫酸が最適である。加熱により抽出は進行する。MnO_xがMnOまで還元されるとマンガン抽出率は 8.5%以上で場合により 9.5%までも可能である。一方 Fe はその還元状態により溶出率は異なる。抽出液全体を例えば消石灰などで中和し鉄の溶出分を再び沈殿せしめ戻し残渣は捨てる。

第五工程でマンガンを炭酸塩とせしめるには (NH₄)₂CO₃ の他 Na₂CO₃, NaHCO₃ 等の炭酸塩を用いることが出来る。もしこれらのソーダ塩を用いると副産物として芒硝を生じる。カルシウム塩では石膏を生じる。本発明は確実についてのべたものであるが、副産物を芒硝や石膏とす

る時も全く同様の工程をとることが出来る。

さて CO₂ は工業的にはかなり高価な資源であるので本発明の如き廃ガスを利用することは必要である。この際、前述のごとき三つの方法のいずれも十分可能である。

以上の五工程について第2図はそのフローシートの例を示した。

以下実施例をのべる。

実施例

第1表の如き組成をもつマンガン鉱石を粉砕して 35 メッシュ全通とした。

第1表 マンガン鉱石の組成(%)

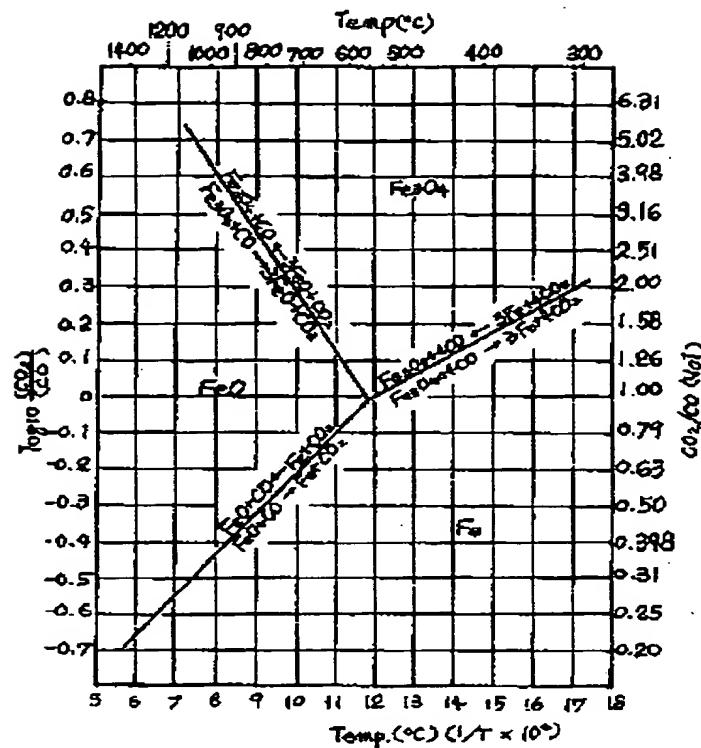
Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
48.5	2.8	6.0	4.5	0.1	0.1

内径 100%長さ 2.5 m のロータリーキルンをシリコニット発熱体で加熱し高温部を 700~850°C に保ち排出口側よりフェロマンガン粉砕炉の排ガスを送入した。この排ガスの組成は CO = 55%、 CO₂ = 35%、 H₂ = 2%、 残部 N₂ であつた。還元後の鉱石を密閉容器中に保存し常温まで冷却した。この還元鉱の酸化度はは M₂MnO₄ に相当した。ついでこれを濃硫酸に浸漬し 80°C で 2 hr 反応せしめた。CaO で中和後戻り別し MnSO₄ 溶液を得た。Mn の抽出率は 87.2% であつた。一方、 NH₃ ガスと還元排ガスを水に溶解せしめて合成した (NH₄)₂CO₃ 溶液をこの MnSO₄ 溶液に加え、攪拌して放置した。沈殿物を戻り別し乾燥後分析に供した結果、 MnCO₃ の純度は 87.8% であつた。

図面の簡単な説明

第1図は、 CO₂-CO 混合ガス下における Fe₃O₄-FeO-Fe 系の平衡図であり、第2図は本発明方法の一実施例を示すフローシートである。

第1回



第2回

